

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03344881 **Image available**

1,4-OR 1,3-BIS(HEXAFLUOROISOPROPYL)BENZENE DERIVATIVE OR 2,2-BISPHENYL
HEXAFLUOROPROPANE DERIVATIVE, INK-REPELLENT TREATING AGENT, INK JET
RECORDING HEAD AND INK JET RECORDING DEVICE

PUB. NO.: 03-007781 **JP 3007781** A]
PUBLISHED: January 14, 1991 (19910114)
INVENTOR(s): EBISAWA ISAO
 NOGUCHI HIROMICHI
APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
APPL. NO.: 02-062842 [JP 9062842]
FILED: March 15, 1990 (19900315)
INTL CLASS: [5] C09D-011/00; C09D-011/02
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)
JAPIO KEYWORD: R105 (INFORMATION PROCESSING -- Ink Jet Printers)
JOURNAL: Section: C, Section No. 816, Vol. 15, No. 123, Pg. 159, March
 26, 1991 (19910326)

ABSTRACT

NEW MATERIAL: A compound of formula I or II (X is a group of formula III or IV (Y is H or methyl; m and n are 0 or 1, but when m is 0, n is also 0)).

EXAMPLE: 1,3-Bis(2-hydroxyhexafluoroisopropyl)benzene acrylate ester.

USE: An ink-repellent treating agent for ink jet recording heads. The compound of formula I or II remarkably improves the wear-resisting strength of ink coating films without lowering the ink-repellent effect of ink coating films.

PREPARATION: A bifunctional compound having ink-repellent property and molecular structure (preferably 1,3-bis(2-hydroxyhexafluoroisopropyl)benzene) is reacted with (meth)acrylic acid or a functional derivative thereof, glycidyl (meth)acrylate, epichlorohydrin, etc., to provide the raw compound having a (meth)acryloyl or glycidyl group addition-reacted thereto.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-7781

⑬ Int.Cl.⁹C 09 D 11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T F

庁内整理番号

7038-4 J
7038-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全 16 頁)

⑮ 発明の名称 1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体、撥インク処理剤、インクジェット記録ヘッド及びインクジェット記録装置

⑯ 特 願 平2-62842

⑰ 出 願 平2(1990)3月15日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)3月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-70548

㉑ 発 明 者 海 老 沢 功 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ㉒ 発 明 者 野 口 弘 道 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ㉓ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ㉔ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

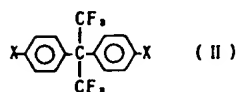
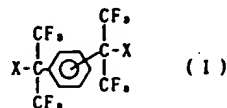
明 細 書

1. 発明の名称

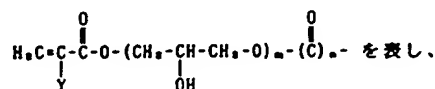
1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体、撥インク処理剤、インクジェット記録ヘッド及びインクジェット記録装置

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)又は(II)で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体。

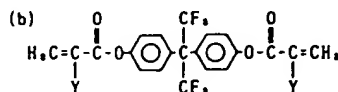
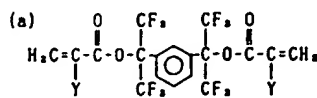


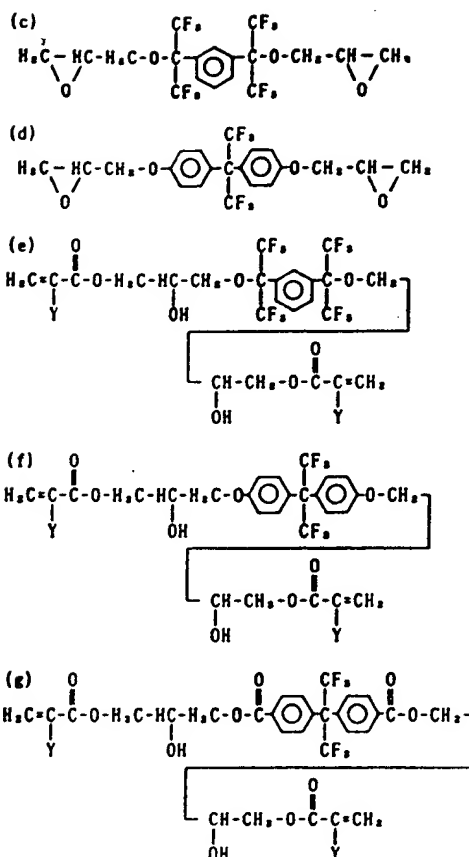
(式中、Xは $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は



Yは水素原子又はメチル基を表し、m、nは0又は1を表すが、mが0のときはnも0である。)

(2) 一般式(I)又は(II)で表される誘導体が、以下の構造式(a)～(g)で表される化合物である請求項1に記載の1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体。





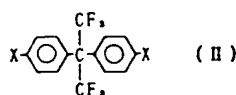
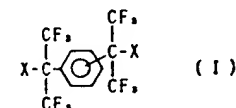
3

3に記載の溶インク処理剤。

(5) 液状化合物が液状のエポキシ化合物又は液状のアクリル化合物である請求項4に記載の溶インク処理剤。

(6) 液状化合物が酸素原子を含有しない化合物である請求項4に記載の溶インク処理剤。

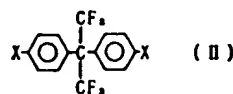
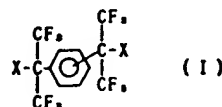
(7) インク吐出口を含む端面に、下記一般式 (I) 又は (II) で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体を含む重合物を被覆してなることを特徴とするインクジェット記録ヘッド。



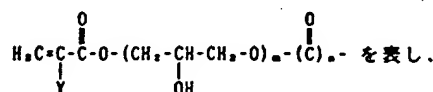
(式中、Xは $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は

(Y: H又はメチル基)

(3) 下記一般式 (I) 又は (II) で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体を含むことを特徴とする溶インク処理剤。



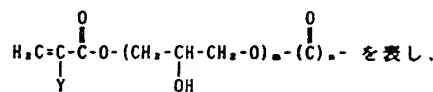
(式中、Xは $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は



Yは酸素原子又はメチル基を表し、m、nは0又は1を表すが、mが0のときはnも0である。)

(4) 一般式 (I) 又は (II) で表される誘導体とこれと重合可能な液状の化合物とを含む請求項

4



Yは酸素原子又はメチル基を表し、m、nは0又は1を表すが、mが0のときはnも0である。)

(8) 重合物として一般式 (I) 又は (II) で表される誘導体とこれと重合可能な液状の化合物との重合物を含む請求項7に記載のインクジェット記録ヘッド。

(9) 液状化合物が液状のエポキシ化合物又は液状のアクリル化合物である請求項8に記載のインクジェット記録ヘッド。

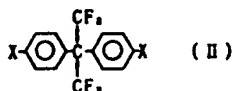
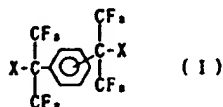
(10) 被覆層の厚さが0.05 μm ~ 5 μm の範囲にある請求項7に記載のインクジェット記録ヘッド。

(11) 被覆層の厚さが0.1 μm ~ 3 μm の範囲にある請求項7に記載のインクジェット記録ヘッド。

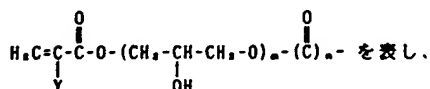
(12) ヘッドが、インクに熱エネルギーを付与することによりインクの液滴を吐出させるオンデ

マンドタイプのヘッドである請求項7に記載のインクジェット記録ヘッド。

(13) インク吐出口を含む端面に、下記一般式(I)又は(II)で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体を含む重合物を被覆してなる記録ヘッドを備えたことを特徴とするインクジェット記録装置。



(式中、Xは $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は



Yは水素原子又はメチル基を表し、m、nは0又

は1を表すが、mが0のときはnも0である。)

(14) 重合物として一般式(I)又は(II)で表される誘導体とこれと重合可能な液状の化合物との重合物を含む請求項13に記載のインクジェット記録装置。

(15) 液状化合物が液状のエポキシ化合物又は液状のアクリル化合物である請求項14に記載のインクジェット記録装置。

(16) 被覆層の厚さが0.05 μm ~5 μm の範囲にある請求項13に記載のインクジェット記録装置。

(17) 被覆層の厚さが0.1 μm ~3 μm の範囲にある請求項13に記載のインクジェット記録装置。

(18) ヘッドが、インクに熱エネルギーを付与することによりインクの液滴を吐出させるオンデマンドタイプのヘッドである請求項13に記載のインクジェット記録装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

7

本発明は、捺インク処理に用いられる新規な1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体、かかる化合物を含む捺インク処理剤、かかる捺インク処理剤をインク吐出口端面に被覆したインクジェット記録ヘッド及びかかるヘッドを備えたインクジェット記録装置に関する。

(従来の技術)

近年コンピュータの普及に伴い各種の応用機器の開発が盛んに行われている。特に複写機、ファクシミリ、ワードプロセッサ、その他所謂パーソナルコンピュータ等のオフィスオートメーション用の事務機器の開発及び普及には著しいものがある。

これらの事務機器においては、処理されたデータ或は文章等の出力用機器としての所謂プリンタが必須の装置である。

従来、この様なプリンタとしては、ワイヤドットプリンタ等のインパクト方式のプリンタや静電

8

複写方式を用いたレーザービームプリンタ、熱転写プリンタ等のノンインパクト方式のプリンタが用いられているが、インクジェット記録方式によるプリンタも近年その優れた特徴が注目されて各種の方式の開発が進められている。

プリンタによる印字や画像が美しく精細であることが望ましいことは言うまでもないことで、これらのプリンタ技術の目標とするところもここにあるが、その為の1つの手段としてはインク吐出ノズルを小さく且つ密接して配置することが考えられる。その為に所謂マイクロリソグラフィの技術を用いた微細加工方式を用いて多数の吐出口を密接して製作する方法が知られている。

第7図にこの様な方法により製造された従来のインクジェット記録ヘッドの構成例を示す。第7図において71は、例えば、シリコンウエハ等で形成された第一の基板、72は、例えば、 SiO_2 等により第一の基板71の表面に形成された層である。73はリソグラフィ等の手法で形成されたノズル壁、74は、例えば、ガラス板で形成した第

二の基板、75は第二の基板74をノズル壁73の上部に接着する為の接着層、76はノズルのインク吐出口である。この様な記録ヘッドは、例えば、ノズル壁73を高さ25 μ m、幅20 μ mの寸法とし、吐出口76がノズル壁73と同じ寸法となる様に極めて精細に加工されている。

第8図(A)及び(B)は第7図示のインクジェット記録ヘッドの側断面を示し、インク87が吐出されてインク滴88を形成する状態の2例を示している。ここで第8図(A)はノズル端面89がインクに濡れることなくインク滴が真直に吐出される状態、第8図(B)はノズル端面89の一部が吐出前にインクに濡らされている為に、曲がった方向にインク滴が吐出されようとしている状態である。

吐出口端面89は、インク吐出時にインクが濡れ広がる場合の他、キャリッジにインクジェット記録ヘッドを搭載して記録を行う形態の装置では、ヘッドが印字を行いながら機械的に移動させられる際又はキャリッジが記録媒体の端部に達し

て復帰動作を行うとき等に起きる機械的振動等によって、ノズル内のインク87がノズル先端から外側に、即ちノズル先端の端面89へ溢れ出てそこを濡らす場合がある。

この様に溢れ出て端面89を濡らすインクが吐出口に再び戻ってくる場合や、吐出口周辺を均一に濡らす場合には、吐出口インク滴88の吐出方向は第8図(A)に示す様に真直になり、吐出状態即ち記録状態が安定する。

しかしながら、従来のインクジェット記録ヘッドでは、第二の基板74と接着層75との濡れ性の相違により、ノズル端面89が不均一に濡らされたり或は第8図に示す様に、一旦濡れた後にインク端面89に不均一なインクの残留状態が生じ、従って第8図(B)の様に不安定な吐出状態が生じることになる。

即ち、吐出口端面の濡れと端面の表面状態とは強い関係にあり、吐出口端面の表面状態が適切でない場合には、不安定な吐出状態が生じることになり、従って良好な記録状態を維持出来ず記録品

1 1

位が低下することになる。

このことは、第7図示の構成のインクジェット記録ヘッドのみならず、一般にインク吐出ノズルを小さく形成し高速度且つ高周波数でインク吐出を行う様にしたインクジェット記録ヘッドにおいても無論生じ得る問題点であるが、特に第7図示のインクジェット記録ヘッドの如くインク吐出口が密接して設けられている場合には、濡れは互いに隣接した吐出口周辺で起こるので、濡れが隣接する吐出口同士で連結してしまい、その影響は益々大きくなる。その結果、記録された文字が歪んだり画像に乱れが起こる等、記録品位や画質に一層著しい悪影響を与えることになるので、吐出口端面は一層厳格に管理される必要がある。

従来よりインクジェット記録ヘッドのインク吐出安定性の保持の為に、ヘッド表面の表面処理である撥インク処理を行うことが種々提案されている。

その1例として特開昭63-122560号公報に記載の様に、吐出口内部に除去可能な固形物

1 2

を充填し、弾性体の表面に撥インク処理剤の薄層を形成し、この薄層を記録ヘッドの吐出口周縁部の面に転写する方法や、特開昭63-122557号公報に記載の様に、吐出口から気体を噴射させつつ、当該吐出口を有する記録ヘッド端面を撥インク処理剤に漬けるといった方法が提案されている。

このような提案の内では、使用されている撥インク処理の効果を高める為に、弗素元素を多く有する物質を用いていることが多い(特開昭63-122550号、特開昭63-122557号、特開昭63-122559号、特開昭63-122560号公報等参照)。

例えば、吐出口端面を撥液性にする処理剤としては、特開昭56-89569号公報には、ウンデカフルオロベンチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロヘキシルトリメトキシシラン、パーフルオロデシルトリメトキシシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシ

1 3

1 4

ラン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロブチル等を使用することが開示されている。

更に、パーフロアルキルシリコン系撥インク処理剤であるKP801（信越化学製、商品名）や光硬化型弗素系液状樹脂、例えば、ディフェンサ（DIC社製、商品名）等をダイフロン等で希釈したものを、シリコンゴム等の弾性支持体に薄膜塗布し、溶剤が蒸発した後に記録ヘッド表面に転写し撥インク膜を形成していた。

一方、インクジェット記録装置においては、インクや記録媒体に含まれる水分が蒸発して記録ヘッドの雰囲気が高湿になり、記録ヘッド及び雰囲気における湿度等の条件次第でインク吐出面に結露を生じることがある。

又、吐出インクの記録媒体からはね返りによって、インク吐出面に濡れを生じさせることもある。

上述した結露や濡れといった現象は、記録画像の記録媒体への定着を促進する為定着ヒータを用いる場合や、記録画像のドットデューティーが高

い場合により顕著になる。

この様に、吐出面に結露や濡れが生じた場合、吐出面は不均一に水滴等が付着した状態となり、これらの付着した水滴等はインクが吐出口から吐出されるときに不均一に吐出インクを引っ張る。これにより、インクの吐出方向や吐出速度、又、インク滴径にばらつきを生じ、記録品位の低下をもたらすことになる。又、吐出面の濡れによって紙粉、塵埃等が付着し易くなり、これらがインクの吐出方向等に悪影響を及ぼしたり、吐出口に目詰りを生じさせたりして記録品位低下の原因となることもある。

これに対する処理として、吐出面を所定のタイミングでワイピングし、結露、濡れ等を取り除くことが従来より行われてきた。

例えば、ワイピング手段としてシリコンゴム等の弾性部材よりなるブレードを用い、このブレードが記録ヘッドの移動に伴って吐出口面と係合し、結露、濡れ等の水分或は塵埃等を拭き取る。

15

（発明が解決しようとしている問題点）

従来のフロロシリコン系撥インク処理剤は撥インク効果は優れているものの、膜自身の強度、特にワイピング動作に伴う外部からの摩耗力に対し弱い傾向にあった。これらの傾向は-CF₃、等に代表される長い脂肪族の鎖を持つ物質を使用していることに主原因があった。

又、ヘッドを比較的高温（40～50℃）に保持した状態で印字を行っている時には、ワイパーによって撥インク処理剤が摩耗し、著しく劣化することもあった。

従って、本発明の目的は、上記撥インク処理剤の耐摩耗強度を増すと同時に、撥インク処理効果を低下させない撥インク処理剤に用いる新規な化合物及びこれを含む撥インク処理剤を提供することである。

具体的には、ヘッド表面に付着したゴミやインクを取り除く為に設けられた、ゴム等の弾性体のワイパー動作による撥インク処理膜の傷付きや摩耗を防止することを目的とする。

16

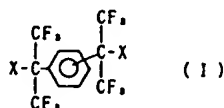
又、更には熱による撥インク処理剤の軟化によって強度の著しい低下及び摩耗促進を防ぐ為、撥インク処理剤のガラス転移温度（T_g）を上昇させることも目的としている。

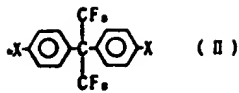
又、本発明の目的は、インクの吐出面に対してワイピング動作を行ったとしても、常時安定したインク吐出を可能とするインクジェット記録ヘッド及びこれを備えたインクジェット記録装置を提供することにある。

（問題点を解決する為の手段）

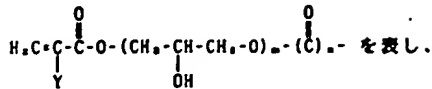
上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、下記一般式（I）又は（II）で表される1, 4-又は1, 3-ビス（ヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体、





(式中、Xは $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Y})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は



Yは水素原子又はメチル基を表し、m、nは0又は1を表すが、mが0のときはnも0である。)

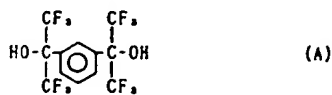
上記一般式(I)又は(II)で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体を含むことを特徴とする増インク処理剤、

インク吐出口を含む端面に、上記一般式(I)又は(II)で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体を含む重合物を被覆してなることを特徴とするインクジェット記録ヘッド、及び

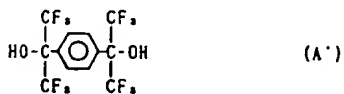
19

分子構造的に剛直な2官能化合物を原料とし、これに(メタ)アクリロイル基又はグリシジル基を付加させて紫外線反応型や熱硬化反応型としたものである。

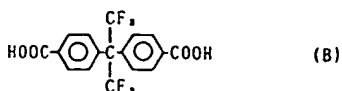
増インク性が優れ且つ分子構造的に剛直な原料である2官能化合物の好ましい具体例としては、下記構造のものが挙げられる。



(1,3- Bis(2-hydroxy hexafluoro isopropyl) benzene)



(1,4- Bis(2-hydroxy hexafluoro isopropyl) benzene)



[2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane]

21

インク吐出口を含む端面に、上記一般式(I)

又は(II)で表される1, 4-又は1, 3-ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン誘導体或いは2, 2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン誘導体を含む重合物を被覆してなる記録ヘッドを備えたことを特徴とするインクジェット記録装置である。

(作 用)

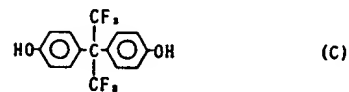
増インク処理剤として前記一般式(I)又は(II)で表される化合物を用いることによって、増インク処理膜の増インク効果を低下させることなく、耐摩耗強度を飛躍的に向上させることが出来る。

(好ましい実施態様)

本発明では、増インク処理剤に用いる化合物として、前記一般式で表される如く、その構造中に少なくとも1個のベンゼン環と6個以上の弗素原子を含有し、且つ2個以上の(メタ)アクリロイル基又はグリシジル基を有する化合物を用いる。

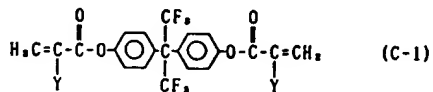
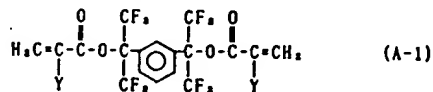
上記本発明の化合物は、増インク性が優れ且つ

20

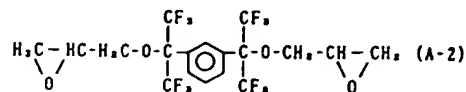


[2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane]

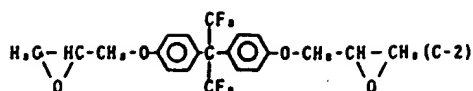
例えば、上記原料(A)又は(C)に(メタ)アクリル酸又はその酸クロリド等の官能誘導体を反応させることによって、次の様な紫外線反応型の増インク処理剤とすることが出来る。



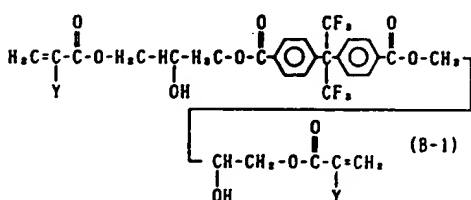
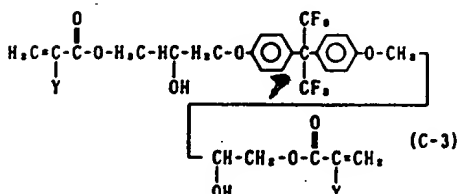
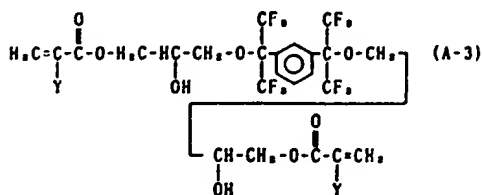
又、原料(A)又は(C)にエピクロルヒドリンを反応させれば、下記の様な熱硬化反応型の物質とすることが出来る。



22



又、原料(A)～(C)にグリシジル(メタ)アクリレートを反応させることにより、



2 3

ロイソブピル) ベンゼンのアクリル酸エステル
化物 (A-1) を得た。

2. 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(B)とグリシジルメタクリレートとの反応

2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンの196 g (0.5モル)をトルエン500 gに混合し、トリエタノールアミン1.8 gを触媒として加え、室温にて静かに攪拌しながら、142 g (1モル)のグリシジルメタクリレートを一時間で滴下させる。次いで温度を65℃に上げ、更に3時間反応を行う。反応終了後トルエンを減圧除去して2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとグリシジルメタクリレートとの反応物(B-1)を得た。

2. 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサ
フルオロプロパン(C)とエピクロルヒドリンと
の反応

2. 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキ

(Y; H又はメチル基)

上記化合物の具体的な合成例を以下に示す。

1. 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン(A)のアクリル酸エステル合成

1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンの82g(0.2モル)を溶剤としてのヘキサフルオロキシレン300mlにて反応フラスコ中にて溶解し、60℃に昇温する。反応フラスコを攪拌しながら滴下ロートからアクリル酸クロリドの45.2g(0.5モル)をゆっくりと滴下した。反応を60℃にて3時間行い、室温に冷却後、反応液を苛性ソーダにてpH=12に設定した2000mlの水溶液中に投入し激しく攪拌した。次いで2相に分離した溶液からヘキサフルオロキシレンの相を分離し、純水と数度混合と分離を繰り返して、生成した塩化ナトリウム及び未反応のアクリル酸を水相に排除する。その後ヘキサフルオロキシレンを減圧蒸留し、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオ

24

サフルオプロパン 336 g (1 モル) とエピクロロヒドリン 833 g (9 モル) を反応フラスコに入れ、攪拌しながらこの溶液を 120℃ に加熱還流させる。これに 40 重量% の苛性ソーダ溶液 203 g (2 モル) を 3 時間で滴下する。滴下は温度 99℃ ～ 119℃ の範囲で行った。反応中に蒸留された水とエピクロロヒドリンのうち、エピクロロヒドリンだけを反応容器に戻す。苛性ソーダの滴下後、過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で回収した後、トルエン 1000 ml を加え、1000 ml の水で 3 回水洗して生成した塩化ナトリウム及び残存するアルカリを除去する。最後に減圧下でトルエンを蒸発除去する。以上の様にして 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンとエピクロロヒドリンとの反応生成物 (C-2) を得た。

これらの化合物は単独で用いた場合には、硬い塩化インク処理剤の膜が形成され、又、特開昭63-122550号、特開昭63-122557号、特開昭63-122559号及び特開昭6

3-122560号公報の各発明に用いられている物質や従来から同種製品で広く用いられている-CF₃タイプのパーフルオロアルキル基を分子中に含有する撥インク処理剤と混合して用いることも可能で、混合して用いた場合にも撥インク性の効果は保持され、従来の撥水処理剤を単独で用いたときに比べ、膜の強度は大幅に改良される為、前記本発明の目的を満足に達成することが出来る。即ち、混合して使用することによって、混合物からなる撥インク膜のTgの上昇と耐摩耗強度を従来のものの5倍以上にすることが可能になった。

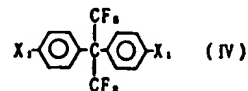
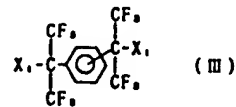
本発明の撥インク処理剤として、撥インク能と耐摩耗性の点でより好ましい態様は、前記一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表される誘導体と該誘導体と重合可能な常温で液状の化合物とを併用してなるものである。

かかる重合可能な液状化合物の例としては、液状のエポキシ化合物又は液状のアクリル化合物が挙げられる。

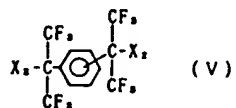
本発明において、併用する具体的な組み合わせの態様としては、

(1) 下記一般式(Ⅲ)又は(Ⅳ)で表される、分子鎖末端にエポキシ基を有する化合物と、液状のエポキシ化合物、

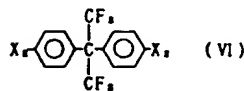
(2) 下記一般式(Ⅴ)又は(Ⅵ)で表される、分子鎖末端にアクリロイル基を有する化合物と、液状のアクリル化合物が挙げられる。



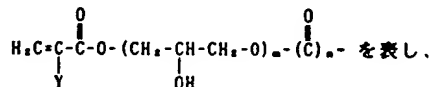
(式中、X₁は $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ を表す。



2 7



(式中、X₂は



Yは水素原子又はメチル基を表し、m、nは0又は1を表すが、mが0のときはnも0である。)

前記した液状のエポキシ化合物としては液状のアクリル化合物としては、弗素原子を含まない物が、弗素原子を含むものに比べてヘッド面との密着性、成膜性及び耐摩耗性に優れている為、本発明にとってとりわけ好ましい物である。

好ましい液状のエポキシ化合物としては液状のビスフェノール型エポキシ樹脂、例えば、エピコート825、827、828、834、807(以上油化シェルエポキシ製)；液状フェノールノボラック型エポキシ樹脂、例えば、エピコート152、154；環状脂肪族エポキシ樹脂、例えば、セロキサイド2000、3000(以上ダ

2 8

イセル化学製)、CYRACUREUVR 6110、6200(以上ユニオンカーバイド製)；フェニルグリシジルエーテルに代表されるエポキシ反応性希釈剤等が挙げられる。

又、液状のアクリル化合物としては、特開平1-290438号公報等に開示されている、末端にアクリロイル基を有する多官能液状アクリルオリゴマーであり、紫外線硬化樹脂として知られている常温で液状の物質が選択され、具体的には以下のものが例示される。

(1) 多価アルコールに(メタ)アクリル酸が2個以上付加した多価アクリレート。

多価アルコールとしてはエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

(2) 多価アルコールと多塩基酸とから得られるポリエステルポリオールに(メタ)アクリル酸が2個以上付加したポリエステルアクリレート。

多価アルコールとしてはエチレングリコール、

1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等、多塩基酸としては、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、こはく酸、テレフタル酸、アルケニルこはく酸が挙げられる。

(3) エポキシ樹脂のエポキシ基を(メタ)アクリル酸でエステル化し官能基をアクリロイル基としたエポキシアクリレート。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A-エ
ピクロルヒドリン型、フェノールノボラック-エ
ピクロルヒドリン型、脂環型樹脂等が挙げられ
る。

(4) 多価イソシアネートにヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させて得られるポリウレタンアクリレート。

多価イソシアネートとしては、分子中央部がポ

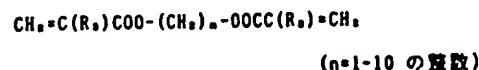
リエステル、ポリエーテル等の構造を有し両端にイソシアネート基を配置したもの等が挙げられる。

(5) その他として

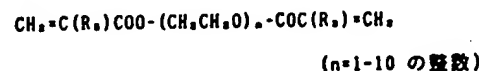
ポリエーテルアクリレート、メラミンアクリレート、アルキドアクリレート、イソシアヌレートアクリレート、シリコンアクリレート等が挙げられる。

以上のもののうち具体的な化合物を例示すると以下の如くである。

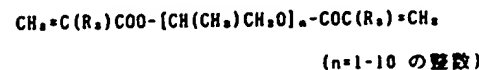
D-1



D-2



D-3

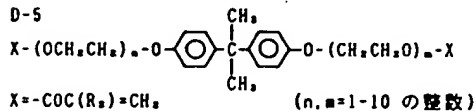


3 1

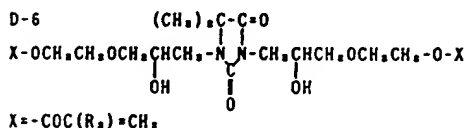
D-4



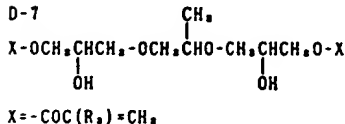
D-5



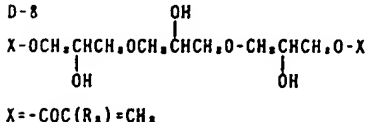
D-6



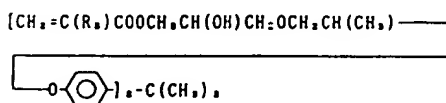
D-7



D-8

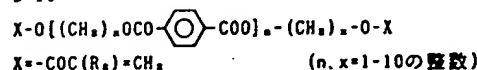


D-9

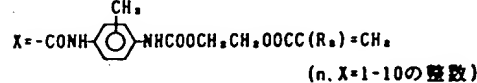
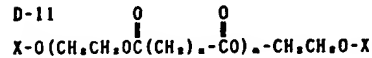


3 2

D-10



D-11



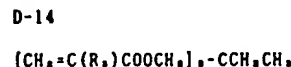
D-12



D-13



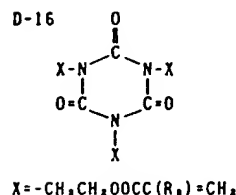
D-14



D-15



D-16



D-17



(但し R_2 は水素原子又はメチル基である。)

以上の如き発炭原子を含有しない液状のエポキシ化合物又は液状のアクリル化合物は、本発明の化合物と併用した場合、相溶性が良好である為、分離や析出を生じることがない。

本発明の化合物と該化合物と重合可能な液状化合物を併用する場合、本発明の化合物は液状化合物の30重量%以上、好ましくは50重量%以上含有させて用いられる。この量が30重量%未満であると増インク性が低下する。

本発明の増インク処理剤の使用方法は以下の通りである。

分子鎖末端にエポキシ基を持つ化合物(Ⅲ)又は(Ⅳ)の場合、かかる化合物を(或いはかかる化合物と液状のエポキシ化合物を)エポキシ硬化剤と混合し、塗布溶剤にて希釈してヘッド端面に塗布し、熱硬化処理を行う。或いは熱硬化触媒、光硬化触媒だけと混合し塗布溶剤にて希釈し、ノ

ズル表面に塗布し、しかる後に熱或は紫外線等の活性エネルギー線にて硬化処理する。ここでエポキシ硬化剤とは、従来公知の芳香族酸無水物、脂肪族アミンを指し、熱硬化触媒とはイミダゾール類、芳香族アミン類、ニトリル類を指し、光硬化触媒とは活性エネルギー線を受けてルイス酸を発生する芳香族ハロニウム塩類を指す。

又、分子鎖末端にアクリロイル基を持つ化合物(Ⅴ)又は(Ⅵ)の場合、かかる化合物(或いはかかる化合物と液状のアクリル化合物を)光硬化触媒と混合して塗布溶剤にて希釈してヘッド端面に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線にて硬化処理を行う。ここで光硬化触媒とは、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、アセトフェノン類及びその他の芳香族ケトン類等、活性エネルギー線の作用でラジカルを発生させることが出来る化合物を指す。本発明の化合物に対して、相互に溶解性のよいもの、常温で液状のものが好ましく、それらの具体例としては、ベンゾフェノン、ヒドロキシシクロヘキ

3 5

シルフェニルケトン(イルガキュア184、チバ・ガイギー社の製品):1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(ダロキュア1116、メルク社製):2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(ダロキュア1173、メルク社製)等である。

(実施例)

次に実施例及び比較例によつて本発明を更に具体的に説明する。

第1図は本発明の処理剤を適用したインクジェット記録ヘッドの1例を説明する図である。

図中の1は増インク処理が為されたヘッドであり、2はインクを吐出するオリフィス、3はヘッド表面に転写等の手段によって被覆した増インク処理剤からなる薄層であり、4はヘッドを構成する基板でガラスやシリコン等で形成されている。

この基板4の上にはインクを吐出する為の吐出発生素子であるヒーターや配線がスパッタリング等でパターニングされている。

3 6

5はノズルを形成する樹脂壁で、感光性樹脂を露光現像することによって所定の形状に作られたものである。

6はガラス板であり、前記ノズル壁5に貼り合せてある。このガラス板6にはインク供給をスムーズに行える為の共通インク室7が設けられている。

8はフィルターであり、図示しないインク供給部材と結合し、インクをヘッドに供給する部分である。

第2図は、増インク処理を行う前のヘッドの様子を説明する図であり、同記号は第1図と同じ名称を示す。

又、第3図は本発明において増インク処理剤を使用する方法の1例である転写法を説明する図である。

20は支持体(転写板)で、弾性体であるシリコンゴム板である。この上面に増インク処理剤からなる薄層3が形成されている。ヘッド1を上方より前記支持体20に一定の荷重をかけ、押圧

した後に再度上方に戻すことにより薄層3がヘッド1の表面に転写される。かかる薄層の厚さとしては0.05 μ m～5 μ m、好ましくは0.1 μ m～3 μ mの範囲が好適である。

第4図は第3図の工程が終了した後に、ヘッド1を上方に上げた時の様子を示すものであり、支持体20の表面に塗布された増インク処理剤からなる薄層3はヘッド端面に転写され、オリフィス2の部分には荷重が加わらない為薄層3は転写されていない。この様な手段で処理されたヘッドにおいて、以下の例で薄層の耐久性や熱による軟化性について種々試験を行った。

実施例1

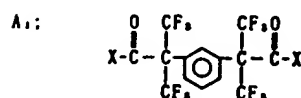
まず、第2図に示したヘッドを作成し、吐出口周縁部が洗浄される様に、MEK（メチル・エチル・ケトン）やダイフロン（ダイキン工業社製、商品名）液にて洗浄を行った後に乾燥した。

一方、支持体（転写板）はシリコンゴムを使用した。増インク処理剤としては下記の化合物を用いた。これらの化合物をダイフロンの1%溶

液に溶解し、支持体上に塗布して薄膜を形成した。

増インク処理剤	本発明で合成した化合物	アクリロイルオリグマー
1-1	A ₁ (100部)	--
1-2	A ₁ (60部)	B ₁ (40部)
1-3	A ₂ (100部)	--
1-4	A ₂ (60部)	B ₂ (40部)
1-5	A ₃ (100部)	--
1-6	A ₃ (60部)	B ₃ (40部)

但し、



A₁: 明細書例示(B-1)でXが水素原子のもの

A₂: 明細書例示(A-1)でXが水素原子のもの

B₁: エピコート828のアクリル酸エステル

B₂: ペンタエリスリトールのアクリル酸エステル

B₃: エピコート154のアクリル酸エステル

(尚、B₁～B₃はいずれも弗素原子を含まないアクリロイルオリグマーである。)

光開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（ダロキュア1173、メルク社製）を上記成分に4部加えて用いた。

比較例1としてC₆F₁₃C₂H₅SiNH₂の構造を有するフロロアルキルシラン（KP-801、信越化学製）を用い、比較例2として蒸発乾燥型パーフルオロアルキル基を含有するアクリル樹脂（フロロコートEC-104、旭ガラス製）を用いた。

増インク処理剤の希釈液であるダイフロンが薄膜から蒸発後、ヘッド1を第3図示の様に支持体20上の薄層3に押し付け、薄膜を転写させることにより、ヘッド表面の増インク処理を行った。

上述の様に転写を終えた後、転写薄層をUVキュアをし、しかる後に150℃の温度で加熱し、処理剤を反応硬化させた。尚、比較例1の場合は150℃、1時間の熱硬化処理を行い、比較例2の場合は、100℃、30分間の乾燥処理を

行った。この様にして夫々の増インク処理剤を用いてほぼ均一な厚さの処理剤薄膜層3をヘッド1先端面に強固に結合させた。

次に増インク処理されたヘッドの耐久性テストを行った。

耐久テストは第5図に示す様な形態で、ノズルの表面が常時水で濡れた状態になる様に水を滴下しつつ、厚さ0.5mmのシリコンゴムで往復ワイピングして行った。

第5図中の1はヘッドで、30はヘッドを保持するホルダーであり、31はホルダーが取付けられるプリンタのキャリッジ、32はキャリッジを横方向X₁、X₂間を移動可能にするシャフトである。キャリッジ31は図示しない駆動源と連結されており、キャリッジ31の左右方向X₁、X₂間に自在に動く様になっている。33はシリコンゴムで作られたワイパーブレードであり、固定されている。耐久テストは、ヘッド1の面に形成された増インク処理膜がゴムブレード33に当接する様に配置して行った。当たり代は1mmに

した。

上記テストの結果を下記表に示す。

実施例	耐摩耗性	撥インク効果
1-1	25万回OK	劣化なし
1-2	25万回OK	劣化なし
1-3	25万回OK	劣化なし
1-4	25万回OK	劣化なし
1-5	25万回OK	劣化なし
1-6	25万回OK	劣化なし
比較例		
1	約3万回で薄くなった。	低下
2	約1万回で薄くなった。	低下

本発明の撥インク処理剤は、耐摩耗性及び撥インク性に優れていることがわかった。

実施例2

下記組成の撥インク処理剤を用いて実施例1と

4 3

ジェット記録ヘッド表面に転写法でコーティングした。次いで150℃で1時間熱硬化処理を行った。以上の様にして撥インク処理のされたインクジェット記録ヘッドを作成した。

実施例4

本発明の末端にグリシジル基を有する明細書中に例示された化合物(C-2)65部、エポコート828を30部及び光硬化触媒としてビス-[4-(ジフェニルスルホニル)フェニル]スルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート5部を混合し、ダイフロン1%溶液を作成した。この溶液を用い実施例1と同様にしてインクジェット記録ヘッド表面に転写法でコーティングした。次いで50mW/cm²の出力を有する紫外線照射装置にて60秒間照射を行い光硬化処理した。この様にして撥インク処理のされたインクジェット記録ヘッドを作成した。

実施例5

本発明の実施例1で用いたA-3の化合物96部にダロキユア1173(メルク社の製品、2-

同様にして耐久性テストを行った。

実施例2-1: 実施例1で用いた化合物A、30

部とフルオロアルキルシランKP-801
70部

実施例2-2: 実施例1で用いた化合物A、30

部とフロロコートEC104 70部

テスト結果を下記表に示す。

実施例	耐摩耗性	撥インク効果
2-1	約15万回OK	劣化なし
2-2	約10万回OK	劣化なし

本発明の撥インク処理剤は、耐摩耗性及び撥インク性に良好であることがわかった。

実施例3

本発明の末端にグリシジル基を有する明細書中に例示された化合物(A-2)70部に、テトラヒドロ無水フタル酸30部及びベンジルジメチルアミン1部を加え、これらをダイフロンで希釈した溶液を用い、実施例1と同様にしてインク

4 4

ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン)4部を加え、ダイフロン1%溶液を作成した。この溶液を用い実施例1と同様にして、インクジェット記録ヘッド表面に転写法でコーティングした。次いで50mW/cm²の出力を有する紫外線照射装置にて60秒間照射を行い光硬化処理した。この様にして撥インク処理のされたインクジェット記録ヘッドを作成した。

比較例3

パーフルオロシリコン系撥水処理剤であるKP801(信越化学の製品)の1%溶液を用い、実施例1と同様にして撥インク処理されたインクジェット記録ヘッドを作成した。硬化条件は100℃にて1時間とした。

以下に実施例3~5及び比較例3のインクジェット記録ヘッドの評価結果を示す。

(以下余白)

実施例	耐摩耗性	接触角
3	25万回OK	90
4	25万回OK	95
5	25万回OK	105
比較例 3	約3万回で薄くなった	110

第6図は本発明の複色インク処理された記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置の斜視図である。

第6図において61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口

面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と揺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は

47

不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動

48

は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

尚、本発明で用いる記録ヘッドは、インクに記録信号に対応した熱エネルギーを付与することにより、インクの液滴を吐出させるオンデマンドタイプのマルチノズルを有する記録ヘッドであり、高速記録に適したものである。

（発明の効果）

以上説明した様に、本発明の複色インク処理剤は、本発明の化合物の単独使用の他に、これと重合可能な液状の化合物を混合使用することで、

- ① 薄層の耐摩耗性が従来の材料に比し5倍以上向上する。
- ② 薄層のT_gが上昇する。
- ③ 薄層の複色インク効果が劣化しない。
- ④ 使用時は適正比率で混合することにより分離・析出がない。

- ⑤ 均一な薄膜が形成出来る。
- 4) 等の利点がある。
- 又、かかる増インク処理剤で処理した記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置を用いることにより、長期間に亘って安定した記録を可能にするものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の増インク処理剤を塗布した時のヘッドの様子を示す斜視図。

第2図は増インク処理剤を塗布する前のヘッドの様子を示す斜視図。

第3図は本発明の増インク処理剤の塗布方法の一例である転写方式の概要図。

第4図は本発明で使用了増インク処理剤の塗布後の状態を示す斜視図。

第5図は本発明によって製作したヘッド表面の耐久性を試験する為の試験方法の概要斜視図。

第6図は本発明の増インク処理剤で処理されたインクジェット記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置を示す斜視図。

第7図は従来の記録ヘッドの構成を示す図。

第8図はインクの吐出状態を示す図である。

- 1 : ヘッド
2 : インクを吐出するオリフィス
3 : ヘッド表面に塗布された増インク処理剤の薄膜
4 : (SIによって出来た) 基板
5 : ノズルを形成する感光性樹脂
6 : ノズルと貼り合わされるガラス天板
7 : ガラス天板内側に掘り込まれた共通インク室
8 : フィルター
20 : シリコーンゴム
30 : ヘッドのホルダー
31 : プリンターに接続されているキャリッジ
32 : プリンターのシャフト
33 : 耐久テスト用のゴムブレード材
51 : 給紙部 52 : 紙送りローラ
53 : 排紙ローラ 61 : ブレード

5 1

5 2

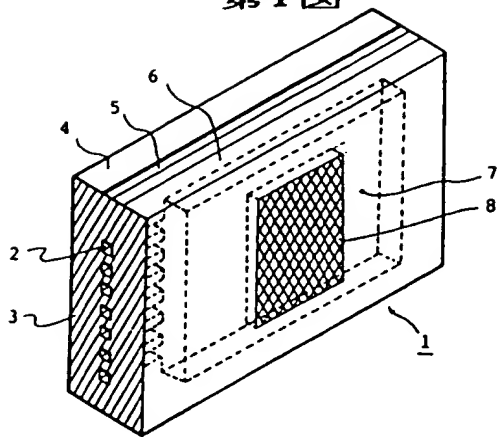
- 62 : キャップ 63 : インク吸収体
64 : 吐出回復部 65 : 記録ヘッド
66 : キャリッジ 67 : ガイド軸
68 : モータ 69 : ベルト
71 : 第一の基板 72 : 層
73 : ノズル壁 74 : 第二の基板
75 : 接着層 76 : インク吐出口
87 : インク 88 : インク滴
89 : ノズル端面

特許出願人 キヤノン株式会社

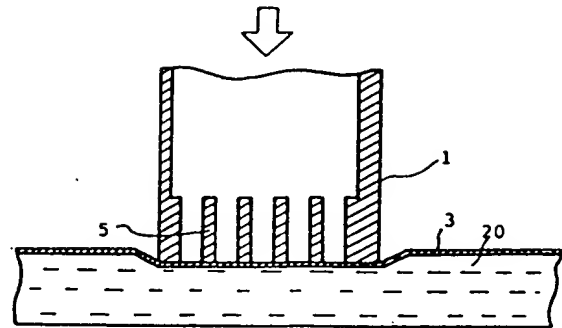
代理人 弁理士 吉田 勝 広

特許
代理人
弁理士

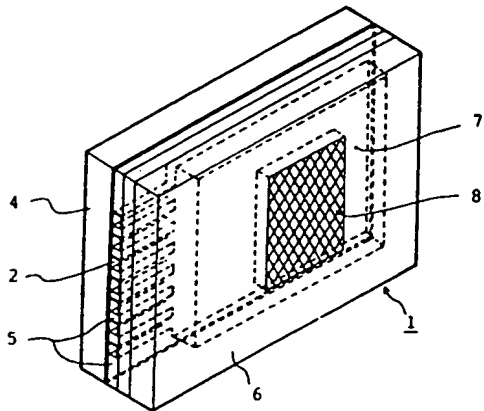
第1図



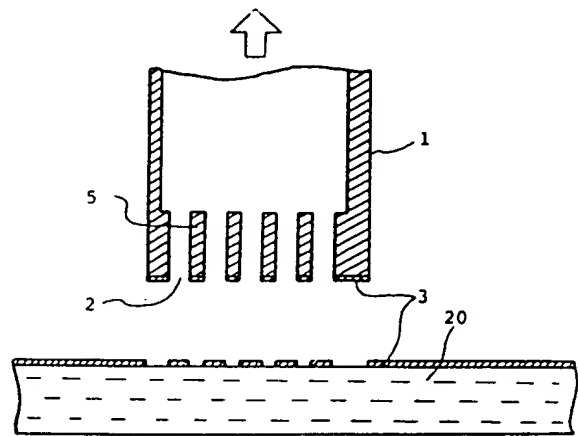
第3図



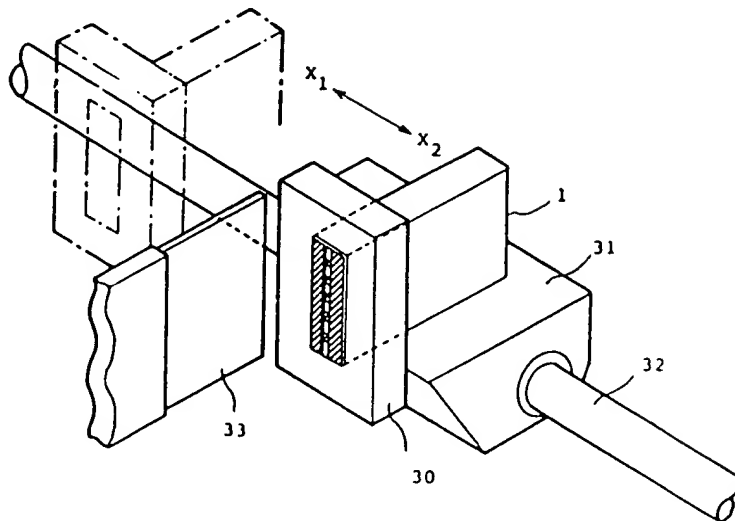
第2図

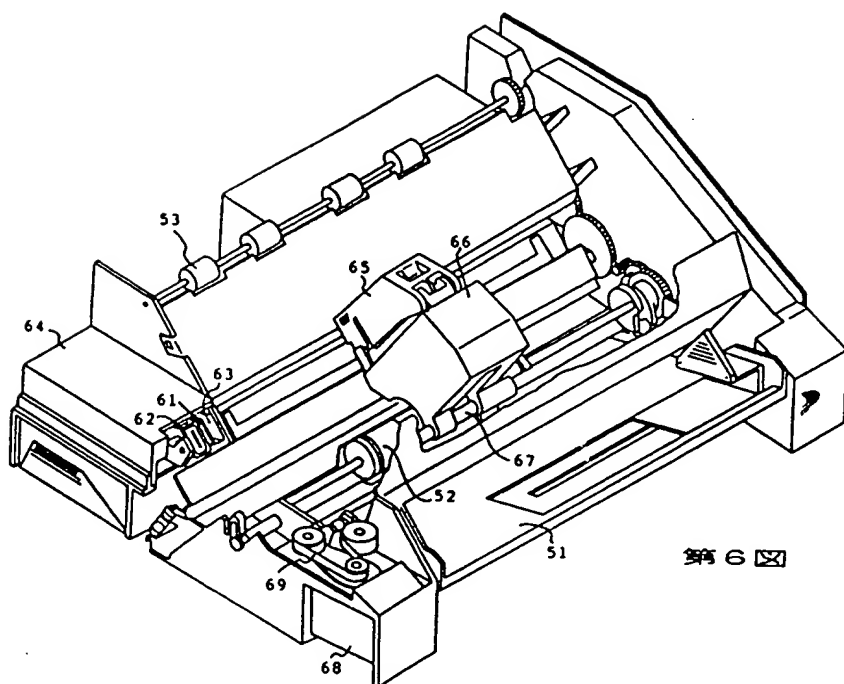


第4図



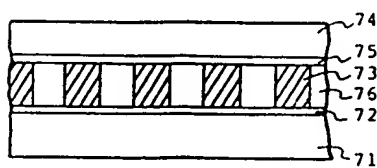
第5図





第6图

第7图



第8图

